



João Pedro Mendes Paixão

Licenciatura em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS COMPÓSITAS DE BIOPOLÍMEROS PARA A METANÓLISE DE ÁCIDOS GORDOS

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Prof. Doutor Joaquim Vital, UNL/FCT

Co-orientador: Doutora Márcia Ventura, UNL/FCT

Júri: Prof. Doutor Joaquim Vital

Presidente: Prof. Doutor Mário Fernando José Eusébio

Arguente: Doutora Inês Alexandra Morgado do Nascimento Matos



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro 2018

Universidade Nova de Lisboa

Faculdade de Ciências e Tecnologia



DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS COMPÓSITAS DE BIOPOLÍMEROS PARA A METANÓLISE DE ÁCIDOS GORDOS

João Pedro Mendes Paixão

Licenciatura em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

**Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química
e Bioquímica**

Orientador: Prof. Doutor Joaquim Vital, UNL/FCT

Co-orientador: Doutora Márcia Ventura, UNL/FCT

Setembro 2018

Desenvolvimento de membranas compósitas de biopolímeros para a metanólise de ácidos gordos

Copyright © João Pedro Mendes Paixão e Faculdade de Ciências e Tecnologia – Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Quero agradecer aos meus orientadores, Prof. Doutor Joaquim Vital e Doutora Márcia Ventura, pela orientação, aconselhamento, críticas, disponibilidade e total colaboração no trabalho realizado e por solucionar as dúvidas e problemas no decorrer da dissertação.

À minha família por todos os conselhos e apoios dados ao longo da minha formação.

Um especial agradecimento à minha namorada, Catarina Fernandes, por toda a motivação e conselhos por si dados tanto na dissertação como no percurso da minha formação.

Resumo

O CO₂ é o principal fator de contribuição para o efeito de estufa. Estima-se que um quinto do CO₂ produzido advém do uso de combustíveis fósseis pelo que os combustíveis alternativos, como o biodiesel, têm agora um papel importante na redução destas emissões.

Grande parte do biodiesel é produzido com recurso a catálise homogénea a partir de óleos vegetais virgens. O biodiesel produzido por óleos vegetais é de elevado valor comercial devido à sua matéria-prima competir com a indústria alimentar. Os óleos usados são uma alternativa a esta matéria-prima devido à sua larga disponibilidade. Estes contêm elevadas quantidades de ácidos gordos livres que fazem com que o seu preço seja reduzido face aos óleos vegetais virgens. Devido à presença dos ácidos gordos livres é necessário recorrer a catálise heterogénea ácida. Os catalisadores homogéneos promovem reações de saponificação na presença dos ácidos gordos livres.

O objetivo deste trabalho visa o estudo da viabilidade da incorporação de ácido tungstofosfórico suportado em sílicas mesoporosas em membranas de k-carragenano para a esterificação de ácidos gordos livres com metanol para produção de biodiesel. Os heteropoliácidos suportados em sílicas mesoporosas apresentam elevada atividade e disponibilidade de centros ativos. As membranas de biopolímero são um bom suporte para a fixação de sílicas mesoporosas aplicadas a reatores de pervaporação.

Biodiesel, Heteropolyacids, Mesoporous Silicas, Biopolymers, Esterification, Heterogeneous Catalysis.

Abstract

CO₂ is the main contribution factor causing the greenhouse effect. It is estimated that a fifth of total CO₂ emissions come from the burning of fossil fuels. Alternative fuels, like biodiesel, have now an important role on the reduction of these emissions.

Most biodiesel is produced by homogeneous catalysis from virgin vegetable oils. Biodiesel produced by virgin vegetable oils is rather expensive due to the competition of their feedstock with the food industry. Used oils are an alternative to virgin vegetable oils due to their low price. On the other hand used oils contain high quantities of free fatty acids. Due to their presence it is necessary to use heterogeneous catalysts. In the presence of free fatty acids the homogeneous catalysts undergo unfavourable reactions like saponification.

The main goal of this work is to study the viability of the incorporation of mesoporous silica supported tungstophosphoric acid in k-carragenaan membranes for the esterification of free fatty acids with methanol for biodiesel production. Mesoporous silica supported heteropolyacids show high activity and active acidic sites. Biopolymer membranes are good supports for the fixation of mesoporous silicas to use in pervaporation membrane reactors.

Índice

1 Introdução.....	1
-------------------	---

1.1 Motivação	1
1.2 Produção de Biodiesel	2
1.3 Transesterificação e Esterificação	3
1.4 Agentes Catalíticos	4
1.5 Sílicas Mesoporosas	5
1.6 Biomateriais porosos – Membranas poliméricas	5
2 Secção Experimental	7
2.1 Materiais, Equipamentos e Métodos.....	7
2.1.1 Reagentes.....	7
2.1.2 Equipamentos e Métodos.....	8
2.2 Procedimentos Experimentais	10
2.2.1 Síntese de SBA-15.....	10
2.2.2 Síntese de SBA-15 com HPW	10
2.2.3 Preparação de membrana compósita k-carragenano/SBA-15-HPW.....	11
2.2.4 Testes Catalíticos.....	12
3 Síntese das Sílicas Mesoporosas.....	15
3.1 Resultados e Discussão.....	15
3.1.1 Caracterização das sílicas mesoporosas.....	15
3.1.2 Testes Catalíticos.....	19
4 Preparação das Membranas Compósitas	25
4.1 Resultados e Discussão.....	25
4.1.1 Caracterização das Membranas	25
4.1.2 Testes Catalíticos.....	27
5 Conclusão	29
6 Bibliografia.....	31
7 Anexos.....	35
7.1 Anexo 1	35
7.2 Anexo 2	36
7.3 Anexo 3	36
7.4 Anexo 4	37

<i>Figura 1-1-Esquema da reação de transesterificação. R corresponde aos grupos funcionais</i>	<i>3</i>
<i>Figura 1-2 - Esquema da reação de esterificação de um ácido gordo. R corresponde aos grupos funcionais</i>	<i>4</i>
<i>Figura 2-1- Montagem utilizada nos testes catalíticos</i>	<i>12</i>
<i>Figura 3-1 - Espectros DRX de baixo ângulo dos SBA-15 sintetizados</i>	<i>15</i>
<i>Figura 3-2 - Isotérmicas de adsorção e dessorção de N₂ a 77 K para o SBA-15-HPW2.....</i>	<i>17</i>
<i>Figura 3-3 - Distribuição do tamanho do poro em relação ao volume de poro do SBA-15-HPW2 não calcinado retirado da curva isotérmica de dessorção.....</i>	<i>18</i>
<i>Figura 3-4 - Distribuição do tamanho do poro em relação ao volume de poro do SBA-15-HPW2 calcinado retirado da curva isotérmica de dessorção.....</i>	<i>19</i>
<i>Figura 3-5 - Mecanismo proposto para a reação de esterificação de ácido palmítico com metanol nos centros ativos do catalisador SBA-15-HPW2.....</i>	<i>19</i>
<i>Figura 3-6 - Dados experimentais obtidos por cromatografia gasosa da esterificação de ácido palmitico com metanol catalisado por SBA-15-HPW2</i>	<i>20</i>
<i>Figura 3-7 - Modelação cinética Eley-Rideal aos dados experimentais da esterificação de ácido palmitico com metanol catalisado por SBA-15-HPW2</i>	<i>22</i>
<i>Figura 4-1 - Espectros FTIR do HPW, k-carragenano, membranas compósitas e membrana k- carragenano</i>	<i>26</i>
<i>Figura 7-1- Valores determinados pela análise de porosidade do SBA-15-HPW2 não calcinado.....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 7-2- Valores determinados pela análise de porosidade do SBA-15-HPW2 calcinado.....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 7-3- Cromatografia gasosa realizada à amostra retirada da esterificação de ácido palmítico e metanol na presença de HPW.</i>	<i>35</i>
<i>Figura 7-4- Cromatografia gasosa realizada à amostra retirada da esterificação de ácido palmítico e metanol na presença da membrana KC-SBA-15.</i>	<i>35</i>
<i>Figura 7-5- Cromatografia gasosa realizada à amostra retirada da esterificação de ácido palmítico e metanol na presença da membrana KC-SBA-15.</i>	<i>35</i>

<i>Tabela 2-1- Lista de reagentes utilizados nas sínteses de SBA-15, preparação das membrana compósitas e testes catalíticos.....</i>	<i>7</i>
<i>Tabela 3-1 - Valores ajustados do modelo cinético Eley-Rideal para a esterificação de ácido palmítico com metanol catalisada por SBA-15-HPW2</i>	<i>22</i>
<i>Tabela 3-2 - Parâmetros não ajustáveis do modelo cinético Eley-Rideal para a esterificação de ácido palmítico com metanol catalisada por SBA-15-HPW2</i>	<i>23</i>
<i>Tabela 4-1 - Graus de inchamento médios das membranas compósitas</i>	<i>25</i>

Lista de Abreviaturas

FFA

FAME

HPW	Ácidos gordos livres
MCM	Ésteres metílicos de ácidos gordos
SBA	Ácido Tungstofosfórico
TEOS	Mobil Composition of Matter
P123	Santa Barbara Amorphous
DRX	Tetraetil-ortosilicato
FTIR	Pluronic tribloco
2-D	Difração Raio-X
BET	Infravermelho por transformada de <i>Fourier</i>
BJH	Bidimensional
	Teoria Adsorção de Brunauer, Emmett e Teller
	Teoria Adsorção de Barret, Joyner e Halenda

Lista de Símbolos

m	Metros
g	Gramas
nm	Nanómetros
mol	Moles
o	Graus
min	Minutos
K	Kelvin
mm	Milímetros
µm	Micrómetros
h	Horas
°C	Graus Celsius
mL	Mililitros
M	Molar
mmol	Milimoles
Å	Ångström
cm	Centímetros
L	Litros

1 Introdução

1.1 Motivação

O crescimento da preocupação pelas condições ambientais tem como efeito a formação de políticas de restringimento ao uso de combustíveis fósseis. Em 2014 registou-se que 20% das emissões de CO₂ foram devido ao uso de combustíveis em transportes.¹

Uma das alternativas atualmente em vigor é a incorporação de biocombustíveis, como o biodiesel, no diesel comercializado. Os combustíveis que apresentam 50% de biodiesel são denominados B50 e analogamente para qualquer outra composição. As reduções em emissões de CO₂ pelo uso de B100 (biodiesel puro – 100%) são estimadas em 50% tendo como base o diesel regular.² A Europa é o continente que anualmente apresenta mais propostas de incorporação de biocombustíveis, tendo como objetivo atingir até 2020 a composição de 10%. Além da Europa também os Estados Unidos da América, a China e o Brasil apresentam objetivos para a sua incorporação, na escala entre 15-27% no máximo até 2022.³

O biodiesel é formado pela transesterificação de triglicéridos ou esterificação de ácidos gordos livres.⁴ O biodiesel de primeira geração é aquele que é obtido por óleos vegetais como o óleo de colza, o óleo de soja e o óleo de palma de fonte alimentar.^{5,6} É o mais produzido e a sua matéria-prima representa cerca de 80% do seu custo total de produção.⁷ O biodiesel de segunda geração é aquele que é resultante de matérias-primas como óleos não comestíveis, óleos usados e gorduras animais.⁸ Devido ao elevado custo dos óleos vegetais e ao facto destes serem também para uso alimentar novas tecnologias estão a ser desenvolvidas para produção de biodiesel de segunda geração. Recentemente foi desenvolvido também o biodiesel de 3ª e 4ª geração que resultam da utilização de culturas para a produção de óleos a serem extraídos e posteriormente processados.

Uma das etapas para esta transição resulta do facto de a sua matéria-prima conter níveis elevados de ácidos gordos livres (FFA) que interferem com o rendimento do processo. Estes FFA na presença dos catalisadores convencionais (catalisadores homogéneos básicos), formam sabões que dificultam a separação dos produtos. Têm sido desenvolvidas alternativas utilizando catalisadores heterogéneos ácidos. Este tipo de catalisadores para além de simultaneamente promover a transesterificação e esterificação serão processualmente menos dispendiosos e ambientalmente mais benignos.

Neste trabalho pretende-se desenvolver catalisadores que consigam transformar os FFA presentes em matérias-primas que no presente não estejam a ser utilizadas e sejam consideradas como desperdício, mais precisamente no caso de óleos de baixa qualidade e não comestíveis. Para o efeito, serão desenvolvidos catalisadores heterogéneos ácidos por incorporação em membranas de biopolímero.

1.2 Produção de Biodiesel

As matérias-primas fósseis (petróleo, carvão e gás natural) são utilizadas na indústria para produzir uma panóplia de produtos como combustíveis, produtos de química fina, fármacos, detergentes, fibras sintéticas, plásticos, pesticidas, fertilizantes, lubrificantes, solventes, asfalto e outros. Atendendo à crescente procura da população, os recursos fósseis não são hoje considerados sustentáveis e são questionáveis do ponto de vista económico, ecológico e ambiental.⁹⁻¹¹ A queima de combustíveis fósseis é um grande contribuidor do aumento dos níveis de CO₂ na atmosfera e este aumento está diretamente associado ao aquecimento global observado no último século.¹²

Os biocombustíveis produzidos por fontes renováveis podem minimizar a queima de combustíveis fósseis e a consequente produção de CO₂.¹³ Estes são potenciais redutores de emissões de CO₂ por as suas matérias-primas (nomeadamente as plantas) consumirem CO₂ para crescer.¹⁴

O biodiesel é uma mistura de ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME) biodegradável, sustentável e não tóxico.¹⁵ Este contém quantidades muito baixas de enxofre o que contribui significativamente para a redução de poluição.¹⁶ O biodiesel é produzido por *blending* com diesel regular, micro-emulsões, pirólise, transesterificação, esterificação ou através da utilização de culturas de micro-organismos.

Classifica-se quanto à sua origem a forma como o biodiesel é produzido. Este pode ser de primeira, segunda ou terceira geração. Recentemente tem sido proposta a criação também de biodiesel de quarta geração. O biodiesel de primeira geração é aquele que é produzido a partir de matérias-primas que são simultaneamente utilizadas na indústria alimentar.¹⁷ Este é produzido essencialmente a partir de óleos vegetais refinados.¹⁸ O biodiesel de segunda geração é aquele que utiliza biomassa que não é utilizada para fins alimentares. Estes biocombustíveis são produzidos ou por colheitas específicas para a produção de energia, componentes não comestíveis das colheitas realizadas para fins alimentares e biomassa residual como o caso dos óleos usados.¹⁹ O biodiesel de terceira geração é aquele que é produzido a partir da utilização de algas. A captura *via* fotossíntese do CO₂ em culturas de algas para produção de biomassa para posterior extração de óleos tem ganho cada vez mais interesse pela diversidade de organismos existentes e também pelos avanços feitos em engenharia genética. Recentemente tem sido proposta a produção de biodiesel de quarta geração. Estes tiram vantagem do desenvolvimento de organismos sintéticos baseados em algas e cianobactérias. A biologia sintética assenta no desenho e construção de micro-organismos capazes de processar matéria-prima inesgotável, barata e disponível.²⁰

O maior desafio na produção de biodiesel tem que ver com o seu custo ser bastante superior ao do diesel regular devido ao elevado custo da matéria-prima, os óleos vegetais refinados.²¹

Devido a elevada disponibilidade de matéria-prima para produção de biodiesel de segunda geração muito trabalho tem sido desenvolvido pela procura de inúmeros catalisadores com características personalizáveis.

1.3 Transesterificação e Esterificação

Os principais componentes dos óleos vegetais e gorduras animais são triglicéridos também denominados ésteres de ácidos gordos ligados a glicerol e ácidos gordos livres.²² O uso direto destes compostos como combustíveis não é adequado devido à alta viscosidade e baixa volatilidade, pelo que a utilização prolongada dos mesmos irá danificar os motores dos veículos que o utilizam.²³ Estes terão de ser sujeitos a uma reação química, transesterificação, com o objetivo de reduzir a sua viscosidade, como representado na **figura 1-1**.

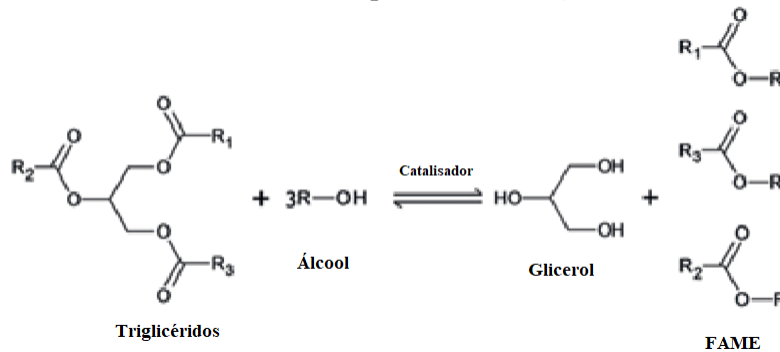


Figura 1-1-Esquema da reação de transesterificação. R corresponde à cadeia carbonada do álcool e R₁, R₂ e R₃ à cadeia carbonada do triglicérido

Nesta reação os triglicéridos são convertidos em FAME, na presença de metanol ou etanol e de um catalisador (alcalino ou ácido), obtendo-se glicerol como produto secundário.²⁴ Grande parte do biodiesel é produzido recorrendo a transesterificação com metanol recorrendo a catalisadores homogêneos alcalinos, mas as suas matérias-primas terão de ser anidras e conter baixas quantidades de ácidos gordos livres. O metanol é o álcool mais preferível pelo seu baixo custo e por sua fácil obtenção.²⁵ A transesterificação recorrendo a catálise homogênea é viável, mas o processo tem limitações que se traduzem no custo de produção alto do biodiesel.¹⁶ Este custo está associado ao preço elevado da matéria-prima. A matéria-prima mais utilizada são óleos vegetais virgens. Os catalisadores utilizados neste processo, transesterificação recorrendo a catálise homogênea básica, são sensíveis a grandes quantidades de impurezas, como os FFA e água.²⁵ Os catalisadores homogêneos básicos reagem com os FFA levando à formação de sabão e água. Esta reação é indesejada por reduzir a produção de biodiesel e por inibir a separação entre os ésteres e o glicerol.²⁶

Muito trabalho tem sido desenvolvido sobre a utilização de matéria-prima que seja vista como desperdício. Servem de exemplo de fontes renováveis os óleos usados e dejetos de colheitas alimentares. Outra fonte de matéria-prima são os óleos provenientes de colheitas destinadas especificamente para a produção de energia que não entram em conflito com a indústria alimentar, como o óleo de semente de *Jatropha curcas*.²⁷

A qualidade desta matéria-prima é baixa comparada com a do biodiesel de primeira geração. A baixa qualidade tem que ver com a elevada quantidade de ácidos gordos livres, que no caso do biodiesel de primeira geração é residual e um aspeto importante na sua transformação. Para este efeito têm sido investigadas alternativas aos catalisadores homogêneos, de forma que se consiga processar diversificadas matérias-primas independente da sua composição.²⁵

A esterificação é a reação entre um ácido orgânico e um álcool, a qual pode ser catalisada por bases ou ácidos. Os produtos da sua reação são um éster e água. Na **figura 1-2** está representada a reação de esterificação de um ácido gordo na presença de metanol. Esta reação tem interesse sabendo que as matérias-primas alternativas supramencionadas contêm FFA.



Figura 1-2- Esquema da reação de esterificação de um ácido gordo. R e R' correspondem às cadeias carbonadas do ácido gordo e do álcool respectivamente

1.4 Agentes Catalíticos

Os catalisadores utilizados na produção de biodiesel são divididos em três categorias: básicos, ácidos e enzimáticos. São também caracterizados pela sua natureza: homogêneos (líquidos) e heterogêneos (sólidos).¹⁹

A catálise na transesterificação é majoritariamente feita com recursos a catalisadores homogêneos básicos e ácidos. Os básicos são os mais utilizados devido a várias razões: (i) capazes de catalisar a reação a baixa temperatura e à pressão atmosférica; (ii) conversão alta atingida com pouco tempo; (iii) largamente disponíveis e econômicos.¹⁶ Estes catalisadores são, no entanto, limitados devido à sua sensibilidade a ácidos gordos livres que consequentemente levam à formação de sabões e emulsões estáveis. Os catalisadores homogêneos ácidos foram então propostos como potenciais substituintes. Estes são insensíveis à presença de ácidos gordos livres. O ácido sulfúrico e o ácido clorídrico foram os mais investigados até a data. Embora consigam simultaneamente catalisar a esterificação e transesterificação estes levantam problemas pelo seu longo tempo de reação, altas temperaturas, grandes quantidades de álcool necessário e problemas ambientais. Devido à sua natureza líquida, o biodiesel que é produzido tem de ser tratado devido ao seu potencial de corrosão o que aumenta o seu custo de produção.^{16,28,29} A utilização de catalisadores homogêneos requer processos de separação que são energeticamente intensivos. O glicerol que é produzido, utilizado na indústria cosmética e farmacêutica, é obtido sobre a forma de uma fase aquosa diluída contaminada com sais inorgânicos.³⁰

A utilização de catalisadores heterogêneos (sólidos) básicos e ácidos tem sido amplamente estudada como alternativa aos convencionais catalisadores homogêneos.^{31,32} Os catalisadores ácidos têm um papel importante nesta abordagem por poder catalisar a esterificação bem como a transesterificação.³³ Os heteropoliácidos são potenciais catalisadores para a esterificação devido à sua multifuncionalidade e estruturas bem definidas.³⁴ Estes são fortes ácidos Brønsted com maior atividade que os convencionais catalisadores ácidos.³⁵ Estes ácidos são também conhecidos como ácidos de Keggin. São menos corrosivos que os ácidos minerais e não promovem reações secundárias como a sulfonação e a clorização.^{34,35} O ácido tungstofosfórico (HPW) apresenta forte acidez.^{36,37} Estes ácidos podem ser utilizados no pré-tratamento de matérias-primas com elevadas quantidade de ácidos gordos ou simultaneamente na reação de transesterificação de triglicéridos e esterificação de ácidos gordos com recurso a temperaturas mais elevadas sem formação de sabões. Este processo seria benéfico pela redução de número de operações necessárias para produção de biodiesel.³⁸⁻⁴⁰ Contudo o HPW apresenta uma área superficial muito baixa (<10 m² g⁻¹), logo torna-se necessário dispersá-lo em suportes de elevada área superficial.

Os suportes mais comuns utilizados na preparação de catalisadores heterogêneos são metais, materiais inorgânicos (zeólitos e sílicas), carvão ativado e membranas.^{25,41,42} Estes suportes promovem a adsorção dos reagentes nos centros ativos aumentando consequentemente as velocidades a que a reação ocorre.

1.5 Sílicas Mesoporosas

As sílicas mesoporosas ordenadas foram pela primeira vez reportadas em 1992.⁴³ Desde então foi alcançado um progresso significativo no controle da sua morfologia e do tamanho do poro, variação da sua composição em diferentes aplicações.⁴³⁻⁴⁵ Estes materiais são de grande interesse quando usados como material de suporte devido à baixa área superficial, número reduzido de centros ativos e considerável solubilidade dos heteropoliácidos.⁴⁶ São bons suportes para a dispersão de heteropoliácidos, sendo os mais reconhecidos o MCM-41 e MCM-48 (Mobil Composition of Matter) bem como o SBA-15 (Santa Barbara Amorphous).⁴⁷

O SBA-15 apresenta características morfológicas interessantes como grande área superficial (acima de $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), poros hexagonais de tamanho uniforme (entre 4-30 nm) e paredes estruturalmente espessas.⁴⁸⁻⁵⁰ Este material apresenta também elevada estabilidade térmica, tolerância à água e capacidade de ser regenerado e reutilizado.⁵¹ É sintetizado pela hidrólise e condensação de uma fonte de sílica num molde de surfatante dissolvido numa solução aquosa, sendo posteriormente sujeito a tratamento hidrotérmico e de remoção do molde. A fonte de sílica mais utilizada é o tetraetil-ortosilicato (TEOS) e o surfatante Pluronic tribloco (P123).⁴⁷ Apresenta grande potencial para ser utilizado na formulação de catalisadores ácidos heterogêneos. Na síntese de compósitos SBA-15 com heteropoliácidos foi verificado que é possível promover a transesterificação e esterificação simultaneamente. Esta característica é fundamental no processo de pré-tratamento de óleos usados com o propósito de produção de biodiesel.⁵² Ainda assim após várias reutilizações este catalisador é desativado, sendo a razão observada a lixiviação dos centros ativos nele incorporados.⁵³ O SBA-15 tem sido utilizado como suporte catalítico, vetor de fármacos e adsorvente.⁵⁴⁻⁵⁶ Ainda que seja um suporte altamente eficiente, não só em termos mecânicos mas também na alteração das propriedades catalíticas, apresenta resistência à transferência de massa entre os reagentes e o próprio catalisador ácido.⁴²

1.6 Biomateriais porosos – Membranas poliméricas

Atualmente a tecnologia de membranas é utilizada majoritariamente no transporte de substâncias por dois lados separados por uma membrana permeável. A membrana é uma barreira seletiva que condiciona a passagem de uma ou mais substâncias no seu interior. Em geral os processos de separação de gases ou líquidos utilizam membranas.⁵⁷

Com o crescente interesse em processos de melhor qualidade, menor impacto ambiental, segurança e eficiência energética as membranas são estudadas como potenciais catalisadores numa configuração de reatores modificados com este propósito. O desenho destes leva a melhorar os rendimentos do processo, seletividade, conversão dos reagentes e menores custos de separação no pós-tratamento.^{58,59} Estas tecnologias serão aplicadas nas áreas de indústria biotecnológica, farmacêutica, química e petroquímica e em aplicações relacionadas com energia e ambiente.⁶¹

As membranas resultantes de materiais poliméricos, em oposição às inorgânicas, apresentam vantagens como baixo custo, operação a baixas temperaturas e menos restrições em termos operacionais. Ainda assim estas apresentam tempos de vida reduzidos e baixa resistência a elevadas temperaturas e agentes químicos agressivos.⁶²

Neste trabalho pretende-se utilizar como suporte uma membrana de k-carragenano, recorrendo ao SBA-15 com heteropoliácido incorporado como o agente catalítico.

O k-carragenano é um biopolímero biodegradável que apresenta como vantagem o facto de ser obtido a partir de fontes renováveis. É um polissacarídeo produzido naturalmente isolado a partir das algas largamente disponível e não tóxico. Este é facilmente convertido em gel na presença de iões metálicos, aminas, derivados de aminoácidos e solventes orgânicos solúveis em água.⁶³

2 Secção Experimental

2.1 Materiais, Equipamentos e Métodos

Apresenta-se neste capítulo os reagentes e equipamentos utilizados na síntese da sílica mesoporosa (SBA-15), sua incorporação na membrana e nos ensaios catalíticos realizados.

2.1.1 Reagentes

	Reagentes	Massa Molar (g/mol)		Reagentes	Massa Molar (g/mol)
Síntese SBA-15	P123 (Poli(etilenoglicol)- bloco- poli(propilenoglicol)- bloco- poli(etilenoglicol))	~5800	Membrana k-carragenano	K-carragenano	788,65
	Tetraetil-ortosilicato (Ortosilicato tetraetilo)	208,33	Reação Esterificação	Ácido palmítico	256,42
	Ácido tungstofosfórico (HPW)	2988,29		Metanol	32,04
	Álcool etílico (Etanol)	46,07		Undecano (N-undecano)	156,31
	Ácido clorídrico	36,46			

Tabela 2-1- Lista de reagentes utilizados nas sínteses de SBA-15, preparação das membranas compósitas e testes catalíticos

Todos os reagentes presentes na **tabela 2-1** foram adquiridos pela Sigma-Aldrich, à exceção do ácido clorídrico, obtido pela Riede-de Haën e do etanol, obtido pela AGA.

2.1.2 Equipamentos e Métodos

2.1.2.1 Difração de raio-X

A difração de raio-X (DRX) é um método utilizado na determinação da cristalinidade de compostos. Este possibilita a confirmação da identidade cristalina, diferenciação de materiais cristalinos ou amorfos e a quantificação da percentagem de cristalinidade de amostras.⁶⁴

A análise DRX é baseada na interferência construtiva de raios-X monocromáticos e da amostra a estudar. As interações entre os raios emitidos e a amostra produzem uma interferência construtiva quando é satisfeita a Lei de *Bragg*:

$$n \lambda = 2 d \sin(\theta)$$

Onde n é a ordem de reflexão, λ o comprimento de onda, d a distância entre planos de reflexão e θ o ângulo de incidência dos raios-X na amostra.

As amostras foram analisadas com um intervalo de ângulo de incidência 2θ entre 1° até 40° com um passo de $1^\circ/\text{min}$.

2.1.2.2 Porosimetria

Para se analisar a porosidade das sílicas mesoporosas sintetizadas foi utilizado o método de medição de curvas isotérmicas de adsorção e dessorção de azoto. Este método permite conhecer as características dos poros pela quantidade de azoto adsorvido na superfície dos compostos porosos. Por este método é possível determinar a área de superfície, volume de poro e tamanho do poro dos compostos a analisar. Os resultados são baseados nas isotérmicas de adsorção de azoto a 77 K determinados pelo aparelho *Micromeritics ASAP 2010*.

2.1.2.3 Cromatografia gasosa

Para se determinar a conversão da reação das amostras obtidas pela esterificação de ácido palmítico recorrendo ao SBA-15 e às membranas procedeu-se à cromatografia gasosa. Os resultados foram obtidos pelo aparelho *KONIK HRGC 3000C* e *5000C* equipado com uma coluna *BGB-1* de 30 m de comprimento, 0.25 mm de diâmetro e 0.25 μm de espessura de filme, e com detetor de ionização de chama.

2.1.2.4 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

Para se verificar a presença das estruturas de Keggin do HPW nas membranas compósitas e as ligações características do k-carragenano foi realizada a técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de *Fourier* (FTIR). Utilizou-se um μ -FTIR/ATR da *Nicolet Nexus Continuum* recorrendo à técnica da refletância total atenuada.

2.1.2.5 Ensaios de Inchamento

Foram realizados dois ensaios de inchamento às membranas com recurso a metanol e água.

Cortaram-se três pequenos pedaços de cada membrana para cada solvente. Estes pedaços foram mantidos dentro de frascos contendo o solvente. No caso da água as amostras foram mantidas 48 h e no caso do metanol 24 h. Posteriormente os pedaços foram retirados das soluções e introduzidos em frascos novos. O peso dos frascos sem as amostras e com as amostras foi determinado. Em seguida as amostras foram secas durante 24 h e determinado o seu peso após esse período. Após a pesagem foram mantidas numa estufa a 80 °C durante 1h e determinado outras vez o seu peso. Este passo foi repetido até se registar um peso constante, o que indica que todo o solvente foi retirado da amostra, conhecendo-se o seu peso seco.

Foi determinado o grau de inchamento das membranas, recorrendo aos dados retirados das pesagens e à seguinte expressão:

$$\text{Grau de inchamento} = \frac{m - m_0}{m_0}$$

Onde m_0 é o peso seco e m o peso inchado.

Estes resultados permitem conhecer a capacidade da membrana de reter os solventes respetivos (metanol e água) e classificá-la quanto ao seu comportamento na presença destes compostos.

2.2 Procedimentos Experimentais

2.2.1 Síntese de SBA-15

Para se testar o método de síntese do SBA-15 com heteropoliácido foi realizada primeiro a síntese da sílica mesoporosa sem a presença do mesmo. Desta forma é possível comparar os resultados obtidos após a síntese.

Pesou-se 2.06 g de P123 e introduziu-se num balão de fundo redondo com uma solução previamente preparada de 60 mL de ácido clorídrico aquoso 2M e 15 mL de H₂O. A solução tem como objetivo garantir a formação do gel.⁵⁰ A dissolução do P123 na solução de ácido clorídrico foi realizada à temperatura de 40 °C. Depois, de completa a dissolução, foram adicionados 4.71 mL de TEOS gota a gota. Após se homogeneizar a mistura durante 20 h o gel formado foi transferido para um autoclave revestido a Teflon e foi sujeito a tratamento hidrotérmico a 100 °C durante 24 h. O hidrogel formado foi posteriormente sujeito a calcinação, de forma a retirar todo o P123, a 550 °C com uma rampa de 1 °C/min.

Ao produto final obtido por este método foi dado o nome de SBA-15.

2.2.2 Síntese de SBA-15 com HPW

Neste estudo foram aplicados 3 métodos para a síntese de SBA-15 com heteropoliácido.

2.2.2.1 Método 1

Dissolveu-se 1.8 g de P123 em 6 mL de etanol à temperatura ambiente (≈ 25 °C). Durante a dissolução foi preparada uma solução de 3.49 mL de TEOS em 2 mL de etanol bem como uma solução de 0.12g de HPW em 2.5 mL de H₂O. Após a dissolução foram adicionadas gota a gota as soluções de TEOS/etanol e HPW aquoso à solução P123/etanol à temperatura ambiente. A mistura foi mantida a pH 1 recorrendo a uma solução concentrada de ácido clorídrico (12 M). A medição foi realizada através de papel indicador de pH. A mistura foi homogeneizada durante 3 h, transferida para um autoclave revestido a Teflon e sujeita a tratamento hidrotérmico a 110 °C durante 48 h a uma taxa de aquecimento de 2 °C/min. O hidrogel foi posteriormente desidratado em vácuo a 45 °C durante 24 h. O gel foi depois seco 2 h sucessivamente a 80, 100 e 120 °C em vácuo. O produto obtido, em forma de pó branco, foi lavado com uma solução 0.5 M de ácido clorídrico a 60 °C três vezes. Metade do pó seco foi depois lavado três vezes numa solução contendo 30 mL de etanol e 1 mL de ácido clorídrico (12 M). Do restante pó seco metade foi calcinado a 420 °C sendo a outra metade calcinada a 520 °C durante 6 h a uma taxa de aquecimento de 2 °C/min.

2.2.2.2 Método 2

Dissolveu-se 4.02 g de P123 numa solução de 120 g de ácido clorídrico (2M) e 30 g de H₂O. A solução foi agitada durante 3 h a 40 °C sendo posteriormente adicionada uma solução contendo 0.27 mmol de HPW em 10 ml de H₂O. A mistura foi agitada 24 h antes da adição de 9.4 g de TEOS. O TEOS foi adicionado gota a gota. Após se agitar durante 1 h a mistura foi transferida para um autoclave revestido a Teflon e sujeita a tratamento hidrotérmico durante 48 h a 80 °C. O sólido obtido foi filtrado, lavado com água desionizada e secado a 100 °C durante 24 h. Foi depois realizada uma calcinação a 420 °C durante 6 h a uma taxa de aquecimento de 2 °C/min. Foi calcinada também uma porção do produto final a 540 °C durante 6 h a uma taxa de aquecimento de 2 °C/min para confirmar a estrutura típica do SBA-15.

2.2.2.3 Método 3

Dissolveu-se 5,36 g de P123 em uma solução de 120 g de ácido clorídrico (2M) e 18 mL de etanol. A solução foi agitada à temperatura ambiente e depois elevada a temperatura para 30 °C. Após a mistura estar solubilizada foi adicionada uma solução de 0.36 g de HPW em 2.5 mL de água. A mistura foi agitada a 30 °C durante 1 h. Foi adicionado posteriormente 10.48 mL de TEOS gota a gota a 30 °C com agitação durante 3 h. A mistura foi introduzida num autoclave revestido a Teflon e sujeita a tratamento hidrotérmico durante 48 h a 80 °C. O sólido obtido foi depois lavado com água desionizada e seco a 100 °C durante 72 h. Parte do produto final foi calcinado a 420 °C para retirar o restante P123 e parte calcinado a 540 °C durante 6 h, a uma taxa de aquecimento de 2 °C/min, para confirmar a estrutura típica do SBA-15.

Aos produtos finais foram dados os nomes segundo o seu método da seguinte forma: SBA-15-HPW1, SBA-15-HPW2, SBA-15-HPW3.

2.2.3 Preparação de membrana compósita k-carragenano/SBA-15-HPW

Dissolveu-se 0.4 g de k-carragenano numa solução de H₂O previamente aquecida a 70 °C durante 30 min. Foi posteriormente introduzido o SBA-15-HPW (0.2 g) e agitou-se até a mistura estar homogênea. Introduziu-se por fim a mistura numa placa de Petri até a completa solidificação. Para se remover da membrana a água presente foram adicionados 30 ml de metanol e foi fechada a placa. Após 24 h foi retirada a solução de metanol e substituída por mais 30 ml de metanol com o fim de manter a integridade estrutural da membrana.

Foi utilizada uma carga de 50% de SBA-15 na membrana.

Foi preparada uma membrana segundo o mesmo procedimento acima descrito. Nesta membrana foi introduzido, no lugar do SBA-15-HPW, 0.02 g de HPW. Esta quantidade é a mesma presente em 0.2 g de SBA-15-HPW. Foi também preparada uma membrana de k-carragenano sem adição de qualquer outro composto.

Às membranas preparadas foram dadas os seguintes nomes:

- KC-SBA-15 – para a membrana compósita com carga 0.2g de SBA-15-HPW
- KC-HPW – para a membrana compósita com 0.02 de HPW
- KC – para a membrana de k-carragenano

2.2.4 Testes Catalíticos

Foi testada a esterificação de ácido palmítico utilizando tanto o SBA-15-HPW como a membrana na qual este foi suportado. Para tal foi utilizada uma montagem simples composta por um balão de fundo redondo e um condensador, servindo como fonte de calor um óleo mantido à temperatura de reação por uma placa de aquecimento como mostrado em baixo na **figura 2-1**.



Figura 2-1- Montagem utilizada nos testes catalíticos

A reação foi realizada a 60 °C e à pressão atmosférica por um período máximo de 60 h.

No interior do balão de fundo redondo foram introduzidos 30 mL de metanol, 1,7 mL de undecano (padrão) e o material catalítico. No caso dos testes realizados com a membrana a mesma foi totalmente introduzida no balão após cortada em pedaços pequenos de igual tamanho. No caso dos testes realizados apenas com a sílica mesoporosa com heteropoliácido foram introduzidos 0.2 g deste composto. O metanol utilizado foi calculado como sendo em excesso para se promover a reação no sentido dos produtos, sabendo que a reação é reversível. A reação foi iniciada com a introdução de 2.05g de ácido palmítico. Foram retiradas amostras de hora a hora durante as 60 h de reação. No caso das membranas, após a reação estas foram separadas da mistura reacional e lavada com 30 mL de metanol duas vezes e mantida num balão com 30 mL de metanol com o objetivo de ser reutilizada posteriormente.

Foi também realizada uma reação de esterificação de ácido palmítico com metanol na presença de HPW puro. Esta reação serve para determinar o equilíbrio da reação, ou seja, se a reação é reversível ou irreversível.

3 Síntese das Sílicas Mesoporosas

Neste capítulo são apresentados os resultados da caracterização das sílicas mesoporosas sintetizadas bem como os resultados dos seus testes catalíticos.

3.1 Resultados e Discussão

3.1.1 Caracterização das sílicas mesoporosas

Na **figura 3-1** está representado os espectros DRX de baixo ângulo das sílicas sintetizadas. Segundo, *Y. Zhou et al.*, as sílicas mesoporosas conhecidas como SBA-15 apresentam dois picos característicos da estrutura 2-D hexagonal dos seus canais entre $2\theta = 1^\circ - 2^\circ$.⁶⁵

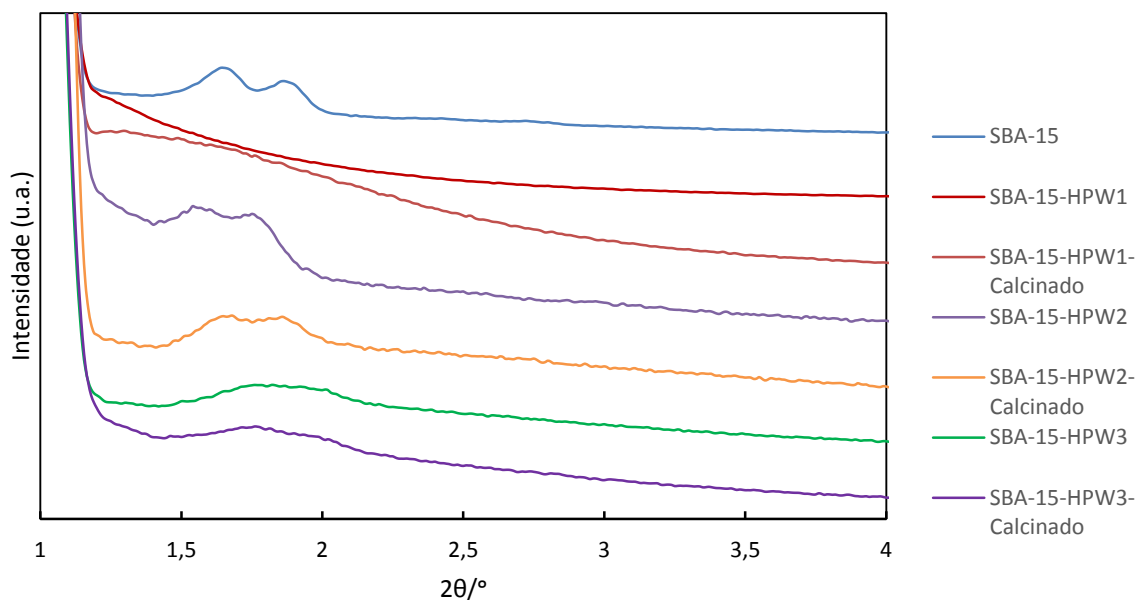


Figura 3-1 - Espectros DRX de baixo ângulo dos SBA-15 sintetizados

Como podemos verificar pelo espectro a síntese de SBA-15 sem HPW foi bem sucedida pelo método aplicado. Esta amostra é de elevada importância por servir de termo comparativo com as restantes.

Observando a inexistência de picos nas amostras realizadas pelo método 1, SBA-15-HPW1, podemos concluir que a síntese não foi bem sucedida. Como observado por *A. Abdullah et al.* existem muitos fatores que influenciam a formação de SBA-15, como a temperatura, o pH, concentração de surfatante e a velocidade a que a fonte de sílica, TEOS, é adicionada.⁶⁶ Neste método foi introduzida gota a gota uma solução concentrada de ácido clorídrico para garantir que a mistura reacional estaria ao pH ótimo. Sabendo que os materiais que compunham a mistura reacional poderiam danificar os potenciômetros foi utilizado papel de medição de pH, que por sua vez não é muito preciso nem devolve valores em contínuo. Desta forma é possível que o pH tenha sido abruptamente alterado na síntese, alterando a forma das micelas, devolvendo um produto que não é SBA-15, mas sim um gel de sílica.

A síntese de SBA-15 com HPW através do método 2, SBA-15-HPW2, foi bem sucedida. Podemos verificá-lo pela presença dos dois picos característicos da estrutura 2-D hexagonal presentes entre os ângulos $2\theta = 1^\circ - 2^\circ$. Podemos concluir também que a calcinação da amostra a 540 °C não danificou a estrutura intrínseca dos canais, pelo que este método apresenta boas condições na remoção do restante P123 presente após a remoção realizada através da lavagem. No entanto é possível que parte do HPW tenha perdido a sua estrutura de Keggin devido às altas temperaturas a que este foi submetido como verificado também por *Y. Guo et al.* no seu trabalho de síntese de SBA-15 com HPW para produção de ácido levulínico.⁴⁷ De acordo com a síntese realizada pelo método 1 podemos concluir que a preparação antecipada de uma solução de ácido clorídrico diluída calculada para garantir a quantidade necessária afim de obter o pH ótimo é um método mais eficaz.

É possível reconhecer a presença dos dois picos. O facto de os picos não estarem nitidamente individualizados, sugere que há uma fração grande de material sem distribuição ordenada dos poros. Ainda assim, podemos notar uma maior individualização dos picos na amostra calcinada, relativamente à não calcinada. Os resultados obtidos vão ao encontro do trabalho realizado por *A. Katiyar et al.* no qual o objetivo seria a síntese de sílicas mesoporosas cilíndricas. A sua síntese é similar à realizada pelo método 3, no qual se utiliza uma solução diluída de ácido clorídrico e etanol com o propósito de diluir e manter o pH a níveis propícios à síntese de sílica mesoporosas. Neste foi obtido em vez de dois picos apenas um pico que confirma a estrutura cilíndrica ordenada do mesmo. Ainda assim o poro da amostra SBA-15-HPW3 poderia estar completamente obstruído, justificando os picos não serem tão salientes como os presentes em SBA-15. Mas a calcinação a 540 °C apresenta o mesmo valor pelo que podemos afirmar que a síntese não foi bem sucedida.

Devido ao facto de apenas a amostra sintetizada pelo método 2 ser efetivamente SBA-15 com HPW o restante trabalho é realizado apenas com a sua utilização.

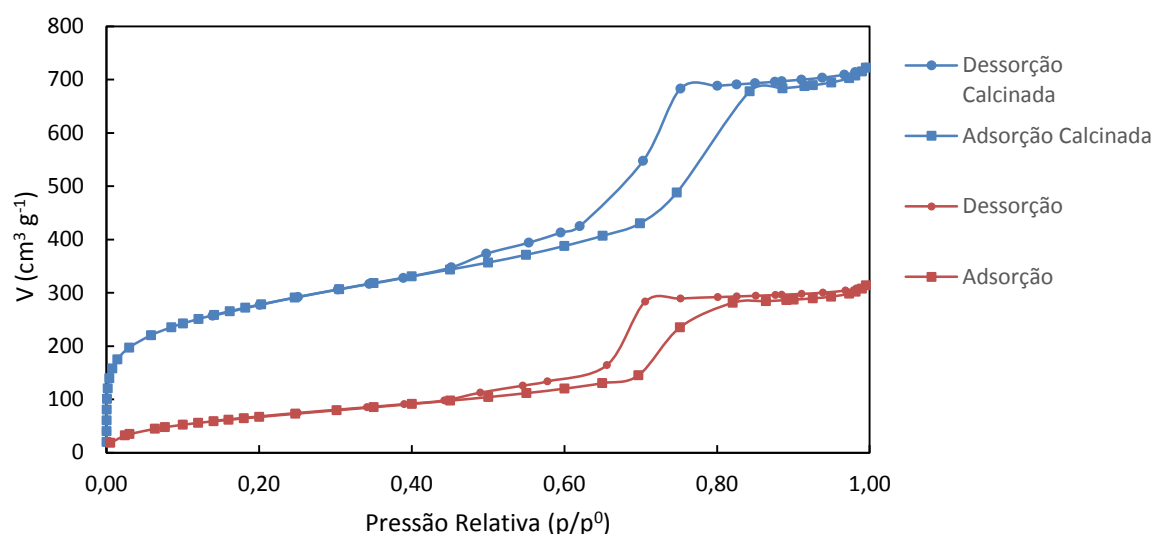


Figura 3-2 - Isotérmicas de adsorção e dessorção de N_2 a 77 K para o SBA-15-HPW2

Na **figura 3-2** estão representadas as isotérmicas de adsorção e dessorção de azoto das amostras de SBA-15 sintetizadas pelo método 2, SBA-15-HPW2. Foram realizadas duas análises de porosidade ao mesmo. Uma após a lavagem e outra após a calcinação a 420 °C de forma a testar a importância da calcinação na remoção do P123, na morfologia do SBA-15 e a influência que tem na fixação do HPW. As isotérmicas apresentadas são do tipo IV.

Este resultado suporta a existência de poros no material sintetizado. Pela diferença de volume registada pode-se concluir que os poros da amostra não calcinada estão mais preenchidos que a calcinada a 420 °C. Tal facto pode dever-se à existência de P123 que não foi removido por lavagem sendo este apenas removido por posterior calcinação.

Pelo **anexo 1**, o cálculo realizado pelo equipamento indica que a área superficial calculada por BET é de $332.24 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, o volume total de poro, calculado pelo método BJH aplicado à curva de dessorção, igual a $0.49 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ e o tamanho do poro, também calculado pelo método BJH aplicado à curva de dessorção, de 59.28 Å. Estes valores são semelhantes quando comparados com o trabalho de X. Sheng *et al.* no qual foi realizada a síntese do mesmo catalisador pelo mesmo procedimento.⁶⁵ Neste foi reportada uma área de superfície BET de $430 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, um volume total de poro de $0.82 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ e tamanho de poro de 60.2 Å. Podemos concluir que, sabendo que o volume do poro da amostra SBA-15-HPW2 não calcinada é substancialmente mais baixo, o poro está ainda preenchido com o surfatante P123 ou que a síntese foi mais bem sucedida conseguindo fixar melhor o HPW no SBA-15.

Na **figura 3-3** está representado o diâmetro do poro (Å) em função do volume do poro pelo método BJH aplicado á curva de dessorção do SBA-15-HPW2 não calcinado.

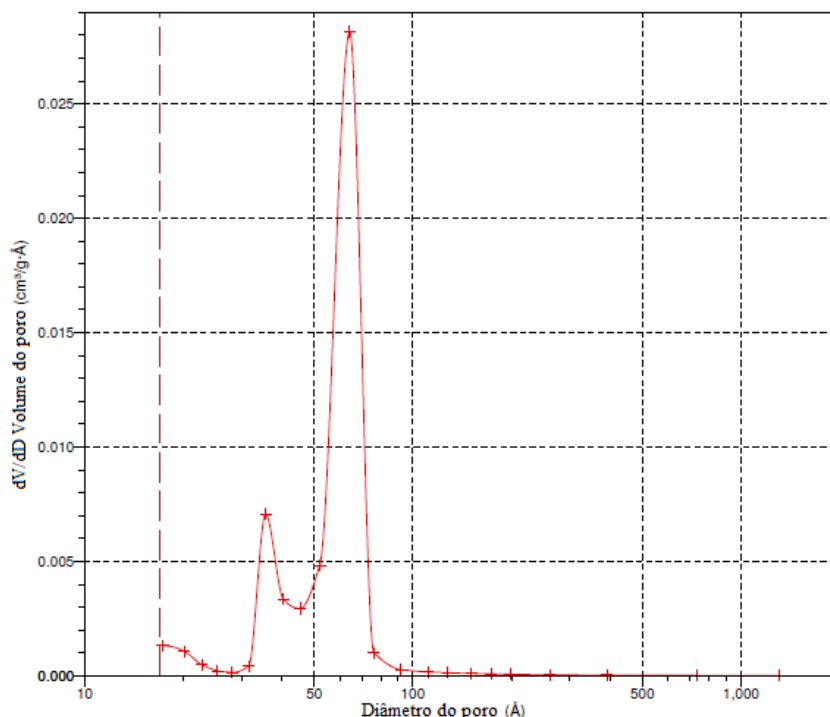


Figura 3-3 - Distribuição do tamanho do poro em relação ao volume de poro do SBA-15-HPW2 não calcinado retirado da curva isotérmica de dessorção

É possível verificar os volumes e diâmetros de poros da amostra o que indica que existe homogeneidade das características dos poros. Este valor indica que o método de síntese é adequado. Também podemos provar a existência de micro porosidade no pico referente a ≈ 38 Å. Como a área total de micróporos é menor que a dos mesoporos concluímos que a estrutura mesoporosa é dominante na amostra.

Como representado no **anexo 1**, foi calculado pelo equipamento de adsorção e dessorção de azoto da amostra SBA-15-HPW2 calcinada uma área superficial por BET de $991.00 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, o volume total de poro por BJH pela curva de dessorção de $0.97 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e diâmetro de poro calculado por BJH pela curva de dessorção de 55.93 Å da amostra calcinada a 420°C . Estes resultados mostram que os canais do SBA-15 poderiam estar ainda obstruídos por surfatante, obtendo-se através da calcinação uma área superficial maior e também um volume de poro maior. Como observado por *Y. Guo et al.*, ainda assim é possível que com a calcinação se tenha perdido parte do HPW ou que o mesmo tenha perdido a sua estrutura de Keggin,

Na **figura 3-4** está representado o diâmetro do poro (Å) em função do volume do poro pelo método BJH aplicado à curva de dessorção do SBA-15-HPW2 calcinado a 420°C .

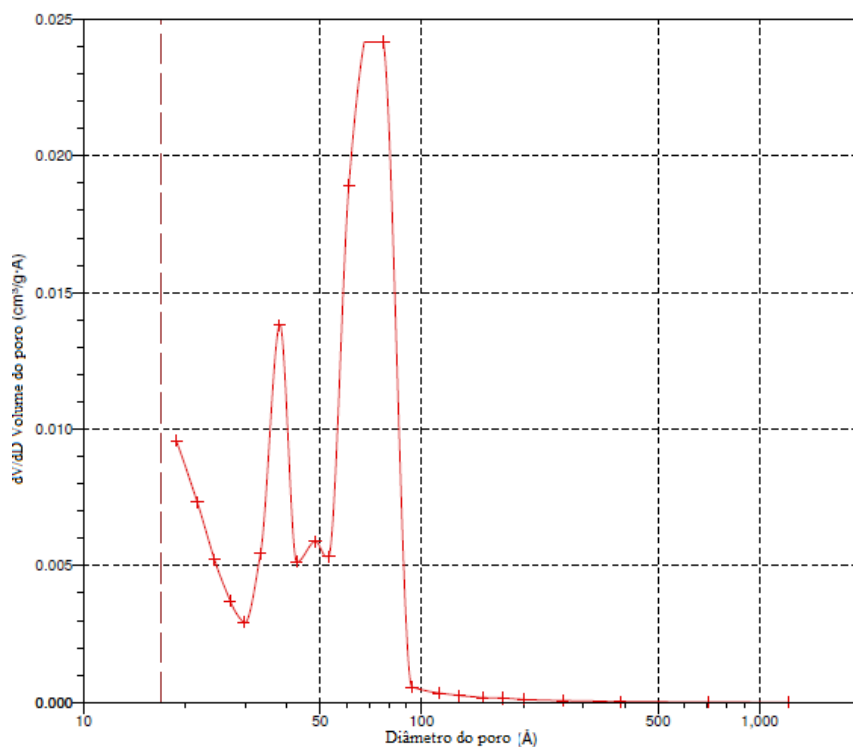


Figura 3-4 - Distribuição do tamanho do poro em relação ao volume de poro do SBA-15-HPW2 calcinado retirado da curva isotérmica de dessorção

3.1.2 Testes Catalíticos

Apresenta-se na **figura 3-5** o mecanismo reacional proposto para a esterificação de ácido palmítico com metanol catalisada por SBA-15-HPW2.

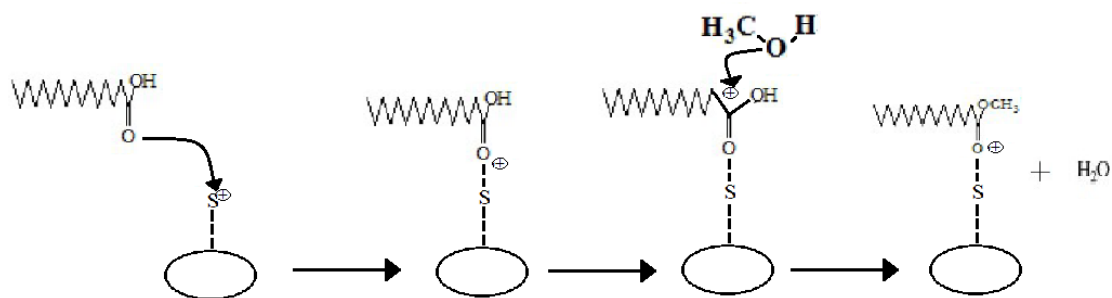


Figura 3-5 - Mecanismo proposto para a reação de esterificação de ácido palmítico com metanol nos centros ativos do catalisador SBA-15-HPW2

Apresenta-se na **figura 3-6** os dados obtidos pela cromatografia gasosa realizada às amostras da esterificação de ácido palmítico com metanol para metil-palmitato utilizando o catalisador SBA-15-HPW2.

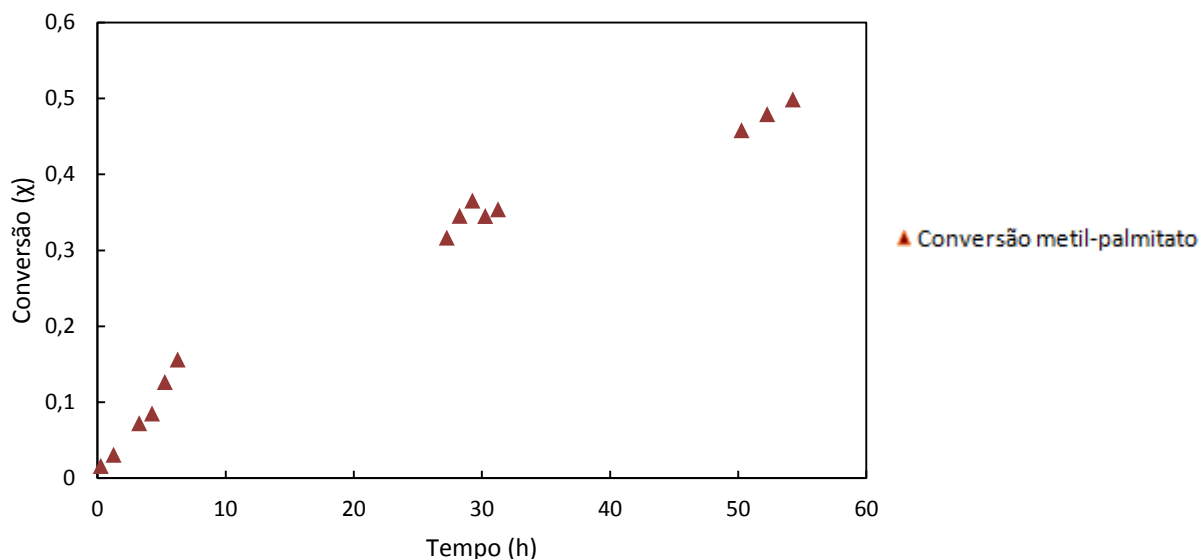


Figura 3-6 - Dados experimentais obtidos por cromatografia gasosa da esterificação de ácido palmítico com metanol catalisado por SBA-15-HPW2

É possível verificar que a reação não foi completa ainda que tenha sido realizada por um período de 55 h. Foi obtida uma conversão total de 52%. Sabemos que a reação não está completa pelo **anexo 2** onde podemos verificar que a reação de esterificação de ácido palmítico com metanol catalisado com a quantidade de HPW presente em 0,2 g de SBA-15-HPW2 é irreversível no sentido dos produtos, segundo a cromatografia gasosa realizada a uma amostra. Estes valores são menores que os encontrados por *J.E. Castanheiro et al.* na esterificação de ácido palmítico com metanol na presença de SBA-15 com heteropoliácido incorporado.⁶⁷

É possível que se tenha perdido algum HPW na calcinação do SBA-15 de forma que a reação não ocorra da mesma forma. Na esterificação realizada por *J.E. Castanheiro et al.* foi reportado que as cargas elevadas de heteropoliácido presentes de alguma forma impossibilitam o acesso dos reagentes aos centros ativos, por o poro estar completamente obstruído. Isto pode ser a justificação para a baixa conversão observada na reação, sabendo que a carga utilizada foi de 40% e o estudo prever que cargas acima de 12,5% demonstram uma diminuição substancial da atividade do catalisador.⁵⁶

Depois de obtidos os resultados referentes ao teste catalítico foi ajustado um modelo cinético aos pontos obtidos experimentalmente. O modelo aplicado é o mecanismo *Eley-Rideal*. Neste mecanismo supomos que apenas um dos reagentes que se encontra adsorvido na superfície do catalisador participa na reação. Neste caso o ácido palmítico. Supõe-se também que após a reação um dos produtos fica retido na superfície do catalisador. Os balanços foram feitos tendo em conta que o metanol se encontra em excesso na mistura reacional.

A lei cinética segundo o modelo é a seguinte:

$$-r_A = \frac{k'_{ap} C_{B0} C_{A0} (1 - \chi)}{1 + K_A C_{A0} (1 - \chi) + K_B C_{B0} + K_C C_{A0} \chi}$$

Onde,

$-r_A$ – velocidade da reação absoluta ($L^2 \cdot g^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1}$)

k'_{ap} – constante cinética aparente ($mol \cdot h^{-1} \cdot g_{catalisador}^{-1}$)

C_{A0} – concentração inicial de ácido palmítico ($mol \cdot L^{-1}$)

C_{B0} – concentração inicial de metanol ($mol \cdot L^{-1}$)

K_A – constante de equilíbrio de adsorção do ácido palmítico (M^{-1})

K_B – constante de equilíbrio de adsorção do metanol (M^{-1})

K_C – constante de equilíbrio de adsorção da água (M^{-1})

χ – conversão do palmitato

A equação resultante da condensação da lei cinética com o balanço molar ao reator *batch* foi posteriormente integrada pelo método de *Euler* e foram gerados os dados do modelo pelo Excel através da seguinte equação:

$$\chi_{i+1} = \chi_i + \frac{\frac{W}{V} k'_{ap} C_{B0} (1 - \chi_i)}{1 + K_A C_{A0} (1 - \chi_i) + K_B C_{B0} + K_C C_{A0} \chi_i}$$

Onde χ_{i+1} é a conversão no tempo a calcular, χ_i a conversão no instante anterior, W a massa de catalisador (g) e V o volume da mistura reacional (L).

Depois foi realizada a aproximação do modelo aos dados experimentais através do cálculo dos erros quadráticos mínimos e aplicada a rotina *Solver* à soma dos erros, modificando a constante cinética e as constantes de equilíbrio de adsorção.

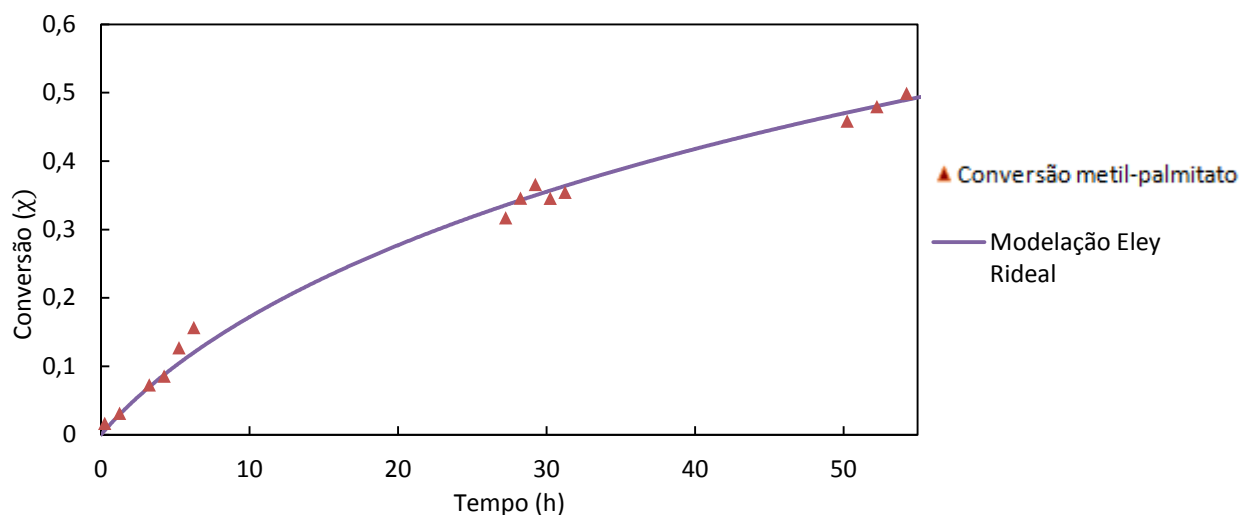


Figura 3-7 - Modelação cinética Eley-Rideal aos dados experimentais da esterificação de ácido palmítico com metanol catalisado por SBA-15-HPW2

Na **figura 3-7** está representado o ajuste obtido pelo modelo aplicado aos resultados experimentais.

Na **tabela 3-1** estão apresentados os parâmetros ajustáveis do modelo cinético *Eley-Rideal*.

Constantes	Valores	Unidades
k'_{ap}	0.000176198	$L^2 \cdot g^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1}$
K_A	0.999999128	M^{-1}
K_B	0.00	M^{-1}
K_C	15000	M^{-1}

Tabela 3-1 - Valores ajustados do modelo cinético Eley-Rideal para a esterificação de ácido palmítico com metanol catalisada por SBA-15-HPW2

Na **tabela 3-2** encontram-se os parâmetros não ajustáveis do modelo *Eley-Rideal* para a esterificação de ácido palmítico com metanol catalisada por SBA-15-HPW2.

Constantes	Valores	Unidades
Wcat	0.2	g
V	0.0317	L
CA0	0.00025345	M
CB0	22.67	M

Tabela 3-2 - Parâmetros não ajustáveis do modelo cinético Eley-Rideal para a esterificação de ácido palmítico com metanol catalisada por SBA-15-HPW2

Pelos resultados obtidos podemos observar que, como esperado, a afinidade do ácido palmítico aos centros ativos é maior do que a do metanol, sendo o K_B igual a 0 M^{-1} . Por outro verificamos que a constante de adsorção da água é de 15000 M^{-1} , o que indica que poderá haver inibição da reação pela adsorção de água nos centros ativos. A atividade do catalisador foi determinada como sendo a velocidade máxima de reação calculada a partir do declive máximo da tangente à curva do modelo *Eley-Rideal*. Foi calculada uma atividade de $1.012 \times 10^{-6} \text{ mol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$. Este valor é baixo quando comparado com a literatura o que indica que há inibição devido ao poro se encontrar totalmente preenchido por HPW, ou que na calcinação foi destruída a estrutura de Keggin do HPW.

4 Preparação das Membranas Compósitas

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos da caracterização das membranas bem como os resultados dos testes catalíticos.

4.1 Resultados e Discussão

4.1.1 Caracterização das Membranas

Na **tabela 4-1** encontram-se os resultados obtidos dos testes de inchamento realizados. Esta análise permite testar a afinidade dos compostos presentes na reação de esterificação, metanol e água, ou seja, a interação entre o polímero e os compostos presentes na mistura reacional. Nestes testes foram determinados os graus de inchamento de três amostras de cada membrana para se obter um resultado médio.

Membrana	Grau de inchamento em metanol	Grau de inchamento em água
KC-SBA-15	13,44	-
KC-HPW	17,45	-
KC	19,67	-

Tabela 4-1 - Graus de inchamento médios das membranas compósitas

Devido à elevada solubilidade do k-carragenano em água não foi possível verificar a afinidade da mesma no biopolímero, pelo que as amostras ficaram completamente dissolvidas. De qualquer modo podemos aferir que tendo em conta a pouca quantidade de água formada na esterificação que não haverá uma influência significativa na estabilidade da membrana quando esta é utilizada.

Os resultados obtidos indicam que as membranas têm uma capacidade alta de reter o metanol. É observado também que com o aumento da massa incorporada na membrana o grau de inchamento diminui. Segundo *J.E. Castanheiro et al.* pode ser devido à diminuição do volume.⁶⁸ Os resultados obtidos mostram que a sorção do metanol é alta, o que pode promover a reação pela sua facilidade em retê-lo.

Na **figura 4-1** estão representados os espectros FTIR para todas as membranas preparadas e ao k-carragenano em pó e também ao HPW puro. De acordo com X. Sheng *et al.* as bandas de absorção características do HPW puro, e como comprovado também pelo FTIR realizado ao HPW puro, estão presentes a aproximadamente 1080 cm^{-1} , para a ligação fósforo oxigénio do tetraedro central, 980 cm^{-1} , para a ligação do tungsténio e oxigénio terminal, e 890 cm^{-1} e 800 cm^{-1} para as ligações tungsténio-oxigénio-tungsténio associadas à estrutura de Keggin.⁶⁵

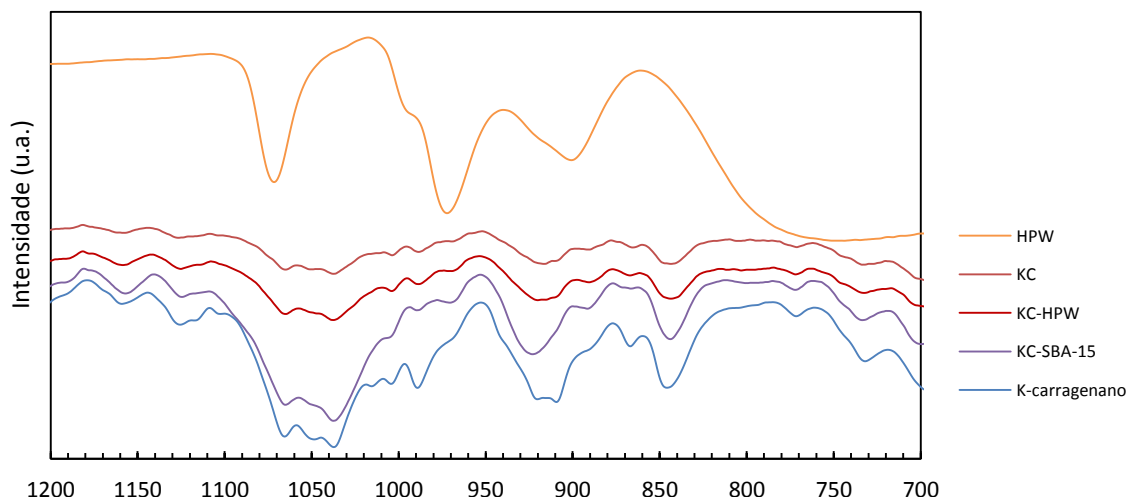


Figura 4-1 - Espectros FTIR do HPW, k-carragenano, membranas compósitas e membrana k-carragenano

Os valores do pico do HPW nas amostras em que este está presente na membrana compósita não serão tão salientes pela sobreposição dos picos do SBA-15. No estudo realizado por X. Sheng *et al.* foi verificado que ainda que a banda a 1080 cm^{-1} do SBA-15 prevaleça à do HPW, os restantes picos são visíveis depois da incorporação. Tal não é verificado pelo FTIR realizado às amostras das membranas compósitas com SBA-15-HPW, pelo que podemos aferir que houve alteração da estrutura do HPW. A ausência dos picos pode dever-se à sobreposição dos picos, sabendo que os picos do SBA-15, k-carragenano e HPW são próximos. Ainda assim a amostra KC-HPW não apresenta qualquer alteração quando comparada com a do HPW e do k-carragenano puro. Isto pode dever-se a perda das estruturas de Keggin do HPW na presença do k-carragenano. Esta perda pode dever-se ao facto de haver uma interação desfavorável entre o HPW e os grupos sulfónicos presentes no k-carragenano o que devolve um resultado no qual as bandas características do HPW não estão presentes. Tal facto não se verifica no estudo realizado por R. Hou *et al.* no qual foram preparadas membranas compósitas de agarose e HPW e os picos característicos do HPW mantido após a sua incorporação no biopolímero.⁴²

4.1.2 Testes Catalíticos

As membranas compósitas, KC-SBA-15 e KC-HPW, foram testadas na reação de esterificação do ácido palmítico com metanol, segundo a mesma montagem realizada na reação do SBA-15-HPW2.

Como representado no **anexo 3**, a conversão de ácido palmítico a metil-palmitato catalisada pela membrana KC-SBA-15 é negligenciável. O cromatograma é referente à última amostra retirada, a 50 h após o início da reação. Sabendo que a conversão do SBA-15-HPW2 é bastante maior podemos supor que houve alguma alteração do HPW presente quando está na presença de k-carragenano.

Os resultados, no **anexo 4**, obtidos pela cromatografia gasosa realizada à última amostra da esterificação de ácido palmítico com metanol catalisada pela membrana compósita com HPW, amostra retirada 48 h após o início da reação, indicam que a conversão de ácido palmítico a metil-palmitato é também negligenciável. Estes resultados estão de acordo com a possibilidade de o HPW perder a sua estrutura devido a possíveis interações entre si e os grupos sulfônicos do k-carragenano, como foi já descrito pelos espectros FTIR realizados. No entanto é possível que a membrana de k-carragenano compósita com o SBA-15 e HPW seja um fator limitante da reação pela resistência à transferência de massa do ácido palmítico sabendo que a sorção do metanol na mesma é alta.

5 Conclusão

O principal objetivo deste trabalho foi caracterizar e testar cataliticamente membranas compósitas de biopolímero com ácido tungstofosfórico na esterificação de ácidos gordos (ácido palmítico) com metanol para produção de biodiesel (metil-palmitato). Foi primeiro incorporado no suporte SBA-15 o HPW sendo registado na sua caracterização valores aproximados aos encontrados em outros artigos. Apenas uma das sínteses do material SBA-15-HPW foi possível reproduzir a partir da literatura. Foi determinado que este catalisador apresenta uma conversão que comprova presença de centros ativos ácidos que promovem a reação de esterificação.

Foi posteriormente inserido o SBA-15-HPW2 em membranas de k-carragenano. As membranas realizadas apresentam uma boa capacidade de sorção do metanol, resultado comprovado pelos testes de inchamento realizados. Em seguida foi realizada a esterificação de ácido palmítico com metanol utilizando as membranas compósitas com nas mesmas condições que o SBA-15-HPW2. Os resultados obtidos indicam que existem limitações difusionais. Este resultado comprova que o k-carragenano não parece ser o biopolímero preferencial para utilização na esterificação de ácido palmítico na presença de membranas compósitas com k-carragenano.

Neste trabalho apenas é possível concluir que o método de suporte de HPW em SBA-15 é validado e que será interessante, para trabalho futuro, inserir o mesmo em outras membranas compósitas de biopolímero para testar a sua funcionalização.

6 Bibliografia

1. CO2 emissions from transport (% of total fuel combustion) | Data. Disponível em: <https://data.worldbank.org/indicator/EN.CO2.TRAN.ZS>. (Acedido a: 5 Março 2018)
2. Wayne, J. C., David, M. G., Scott, A. M. & Hutchinson, G. I. W. A Comparative Analysis of Biodiesel and Diesel Emissions.
3. Biofuels Mandates Around the World: 2016 : Biofuels Digest. Disponível em: <http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2016/01/03/biofuels-mandates-around-the-world-2016/>. (Acedido a: 5 Março 2018)
4. J. Da Silva, M. & A. Liberto, N. Soluble and Solid Supported Keggin Heteropolyacids as Catalysts in Reactions for Biodiesel Production: Challenges and Recent Advances. *Curr. Org. Chem.* **20**, 1263–1283 (2016).
5. Sims, R. & Taylor, M. An overview of current industry and RD&D activities. *Int. ENERGY AGENCY Organ. Econ. CO-OPERATION Dev.* **5** (2008).
6. Biodiesel Fuel Feedstocks – A Review From Experts. Disponível em: <http://www.berkeleybiodiesel.org/biodiesel-fuel-feedstocks-a-review-from.html>. (Acedido a: 6 Março 2018)
7. Lam, M. K., Tan, K. T., Lee, K. T. & Mohamed, A. R. Malaysian palm oil: Surviving the food versus fuel dispute for a sustainable future. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **13**, 1456–1464 (2009).
8. Bhuiya, M. M. K. *et al.* Second Generation Biodiesel: Potential Alternative to-edible Oil-derived Biodiesel. *Energy Procedia* **61**, 1969–1972 (2014).
9. Bender, M. H. Potential conservation of biomass in the production of synthetic organics. *Resour. Conserv. Recycl.* **30**, 49–58 (2000).
10. Demirbas, M. F. Current Technologies for Biomass Conversion into Chemicals and Fuels. *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* **28**, 1181–1188 (2006).
11. Kamm, B., Gruber, P. R. & Kamm, M. *Biorefineries - industrial processes and products : status quo and future directions*. (Wiley-VCH, 2006).
12. Rising Global Temperatures and CO2 | Climate Central. Disponível em: <http://www.climatecentral.org/gallery/graphics/co2-and-rising-global-temperatures>. (Acedido a: 21 Março 2018)
13. Naik, S. N., Goud, V. V, Rout, P. K. & Dalai, A. K. Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **14**, 578–597 (2010).
14. CIGR Handbook of Agricultural Engineering Volume V.
15. Su, F. & Guo, Y. Advancements in solid acid catalysts for biodiesel production. *Green Chem.* **16**, 2934–2957 (2014).
16. Lotero, E. *et al.* Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* **44**, 5353–5363 (2005).
17. Biofuels: 1st, 2nd and 3rd Generation. Disponível em: <http://resources.opencleantech.com/our-blog/biofuels-1st-2nd-and-3rd-generation>. (Acedido a: 21 Março 2018)
18. First- and Second-Generation Biofuel Technologies | Issues Magazine. Disponível em: <http://www.issuesmagazine.com.au/article/issue-december-2008/first-and-second-generation-biofuel-technologies.html>. (Acedido a: 21 Março 2018)
19. Jamil, F. *et al.* Current scenario of catalysts for biodiesel production: a critical review. *Rev. Chem. Eng.* **34**, 267–297 (2018).
20. Aro, E.-M. From first generation biofuels to advanced solar biofuels. *Ambio* **45 Suppl 1**, S24-31 (2016).
21. Kulkarni, M. G. & Dalai, A. K. Waste Cooking Oil An Economical Source for Biodiesel: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**, 2901–2913 (2006).

22. Lam, M. K., Lee, K. T. & Mohamed, A. R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. *Biotechnol. Adv.* **28**, 500–518 (2010).
23. Muniyappa, P. R., Brammer, S. C., Nouredдини, H., Scott, P. R. M. & Brammer, C. Improved conversion of plant oils and animal fats into biodiesel and co-product. *Bioresour. Technol.* **56**, 19–24 (1996).
24. Vasudevan, P. T. & Briggs, M. Biodiesel production—current state of the art and challenges. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **35**, 421 (2008).
25. Leung, D. Y. C., Wu, X. & Leung, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Appl. Energy* **87**, 1083–1095 (2010).
26. Gerpen, J. Van, Shanks, B., Pruszek, R., Clements, D. & Knothe, G. *Biodiesel Production Technology: August 2002--January 2004*. (2004).
27. Parawira, W. Biodiesel production from *Jatropha curcas*: A review. *Sci. Res. Essays* **5**, 1796–1808 (2010).
28. Demirbas, A. Importance of biodiesel as transportation fuel. *Energy Policy* **35**, 4661–4670 (2007).
29. Ma, F. & Hanna, M. A. Biodiesel production: a review. *Bioresour. Technol.* **70**, 1–15 (1999).
30. V.C.J. Sheehan, J. Duffield, M. Graboski, H. S. *An Overview of Biodiesel and Petroleum Diesel Life Cycles*. (1998).
31. Luque, R. *et al.* Biofuels: a technological perspective. *Energy Environ. Sci.* **1**, 542 (2008).
32. *Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals*. (Royal Society of Chemistry, 2010).
33. Kulkarni, M. G., Gopinath, R., Meher, L. C. & Dalai, A. K. Solid acid catalyzed biodiesel production by simultaneous esterification and transesterification. *Green Chem.* **8**, 1056 (2006).
34. Kozhevnikov, I. V. Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions. *Chem. Rev.* **98**, 171–198 (1998).
35. Gusevskaya, E. V. Reactions of Terpenes Catalyzed by Heteropoly Compounds: Valorization of Biorenewables. *ChemCatChem* **6**, 1506–1515 (2014).
36. Kaur, J. & Kozhevnikov, I. V. Efficient acylation of toluene and anisole with aliphatic carboxylic acids catalysed by heteropoly salt Cs₂5H₀5PW₁₂O₄₀. *Chem. Commun.* **0**, 2508–2509 (2002).
37. Rajkumar, T. & Ranga Rao, G. Porous hydrous zirconia supported 12-tungstophosphoric acid catalysts for liquid-phase esterification of 2-ethyl-1-hexanol. *J. Mol. Catal. A Chem.* **295**, 1–9 (2008).
38. Narasimharao, K. *et al.* Structure–activity relations in Cs-doped heteropolyacid catalysts for biodiesel production. *J. Catal.* **248**, 226–234 (2007).
39. Suwannakarn, K., Lotero, E., Ngaosuwan, K. & Goodwin, J. G. Simultaneous Free Fatty Acid Esterification and Triglyceride Transesterification Using a Solid Acid Catalyst with in Situ Removal of Water and Unreacted Methanol. *Ind. Eng. Chem. Res.* **48**, 2810–2818 (2009).
40. Kouzu, M., Nakagaito, A. & Hidaka, J. Pre-esterification of FFA in plant oil transesterified into biodiesel with the help of solid acid catalysis of sulfonated cation-exchange resin. *Appl. Catal. A Gen.* **405**, 36–44 (2011).
41. Ma, Z. & Zaera, F. in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry* (John Wiley & Sons, Ltd, 2006). doi:10.1002/0470862106.ia084
42. Hou, R. *et al.* Fabrication of H₃ PW₁₂ O₄₀ /agarose membrane for catalytic production of biodiesel through esterification and transesterification. *RSC Adv.* **6**, 81794–81801 (2016).
43. Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C. & Beck, J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature* **359**, 710–712 (1992).

44. Ying, J. Y., Mehnert, C. P. & Wong, M. S. Synthesis and Applications of Supramolecular-Templated Mesoporous Materials. *Angew. Chemie Int. Ed.* **38**, 56–77 (1999).
45. Schüth, F. Non-siliceous Mesostructured and Mesoporous Materials. *Chem. Mater.* **13**, 3184–3195 (2001).
46. Adetola, O. *et al.* Synthesis of mesoporous silica gels with embedded heteropolyacids. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **81**, 205–213 (2017).
47. Guo, Y., Li, K., Yu, X. & Clark, J. H. Mesoporous H3PW12O40-silica composite: Efficient and reusable solid acid catalyst for the synthesis of diphenolic acid from levulinic acid. *Appl. Catal. B Environ.* **81**, 182–191 (2008).
48. Stevens, W. J. J. *et al.* Investigation of the Morphology of the Mesoporous SBA-16 and SBA-15 Materials. *J. Phys. Chem. B* **110**, 9183–9187 (2006).
49. Fuqiang Zhang *et al.* Understanding Effect of Wall Structure on the Hydrothermal Stability of Mesostructured Silica SBA-15. (2005).
50. Rahmat, N., Abdullah, A. Z. & Mohamed, A. R. A Review: Mesoporous Santa Barbara Amorphous-15, Types, Synthesis and Its Applications towards Biorefinery Production. *Am. J. Appl. Sci.* **7**, 1579–1586 (2010).
51. Mar, W. W. & Somsook, E. Esterification of fatty acid catalyzed by hydrothermally stable propylsulfonic acid-functionalized mesoporous silica SBA-15. *J. Oleo Sci.* **62**, 435–42 (2013).
52. Chen, S.-Y., Mochizuki, T., Abe, Y., Toba, M. & Yoshimura, Y. Ti-incorporated SBA-15 mesoporous silica as an efficient and robust Lewis solid acid catalyst for the production of high-quality biodiesel fuels. *Appl. Catal. B Environ.* **148–149**, 344–356 (2014).
53. Isa K. Mbaraka, Kyle J. McGuire, A. & Shanks, B. H. Acidic Mesoporous Silica for the Catalytic Conversion of Fatty Acids in Beef Tallow. *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**, 3022–3028 (2006).
54. Rui, Y., Wu, X., Ma, B. & Xu, Y. Immobilization of acetylcholinesterase on functionalized SBA-15 mesoporous molecular sieve for detection of organophosphorus and carbamate pesticide. *Chinese Chem. Lett.* **29**, 1387–1390 (2018).
55. Lakhi, K. S. *et al.* Mesoporous Cu-SBA-15 with highly ordered porous structure and its excellent CO₂ adsorption capacity. *Microporous Mesoporous Mater.* **267**, 134–141 (2018).
56. Tropecêlo, A. I. *et al.* Esterification of free fatty acids to biodiesel over heteropolyacids immobilized on mesoporous silica. *Appl. Catal. A Gen.* **390**, 183–189 (2010).
57. Lalia, B. S., Kochkodan, V., Hashaikh, R. & Hilal, N. A review on membrane fabrication: Structure, properties and performance relationship. *Desalination* **326**, 77–95 (2013).
58. Wang, B. *et al.* Rapid synthesis of faujasite/polyethersulfone composite membrane and application for CO₂/N₂ separation. *Microporous Mesoporous Mater.* **208**, 72–82 (2015).
59. BO, W. *et al.* *Microporous and mesoporous materials. Microporous Mesoporous Mater* **208**, (Elsevier Science, 1998).
60. Westermann, T. & Melin, T. Flow-through catalytic membrane reactors—Principles and applications. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **48**, 17–28 (2009).
61. Westermann, T., Kopriwa, N., Schröder, A. & Melin, T. Effective dispersion model for flow-through catalytic membrane reactors combining axial dispersion and pore size distribution. *Chem. Eng. Sci.* **65**, 1609–1615 (2010).
62. Abdallah, H. A Review on Catalytic Membranes Production and Applications. *Bull. Chem. React. Eng. Catal.* **12**, 136 (2017).
63. Desai, P. D., Dave, A. M. & Devi, S. Entrapment of lipase into K-carrageenan beads and its use in hydrolysis of olive oil in biphasic system. *J. Mol. Catal. B Enzym.* **31**, 143–150 (2004).
64. X-Ray Diffraction – XRD – Particle Analytical. Disponível em: <http://particle.dk/methods-analytical-laboratory/xrd-analysis/>. (Acedido a: 17 Setembro 2018)

65. Sheng, X. *et al.* Direct synthesis, characterization and catalytic application of SBA-15 mesoporous silica with heteropolyacid incorporated into their framework. *Microporous Mesoporous Mater.* **187**, 7–13 (2014).
66. Abdullah, A. Z., Razali, N. & Lee, K. T. *Influence of the Silica-to-Surfactant Ratio and the pH of Synthesis on the Characteristics of Mesoporous SBA-15.* *Journal of Physical Science* **21**, (2010).
67. Castanheiro, J. E., Fonseca, I. M., Ramos, A. M. & Vital, J. Microporous and Mesoporous Materials Tungstophosphoric acid immobilised in SBA-15 as an efficient heterogeneous acid catalyst for the conversion of terpenes and free fatty acids. *Microporous Mesoporous Mater.* **249**, 16–24 (2017).
68. Castanheiro, J. E., Ramos, A. M., Fonseca, I. M. & Vital, J. Esterification of acetic acid by isoamyl alcohol over catalytic membranes of poly(vinyl alcohol) containing sulfonic acid groups. *Appl. Catal. A Gen.* **311**, 17–23 (2006).

7 Anexos

7.1 Anexo 1

Summary Report
Surface Area
Single point surface area at $p/p^\circ = 0,300000000$: 242,5497 m ² /g
BET Surface Area: 259,4360 m ² /g
BJH Adsorption cumulative surface area of pores between 17,000 Å and 3 000,000 Å diameter: 288,418 m ² /g
BJH Desorption cumulative surface area of pores between 17,000 Å and 3 000,000 Å diameter: 332,2477 m ² /g
Pore Volume
Single point adsorption total pore volume of pores less than 1 912,758 Å diameter at $p/p^\circ = 0,989883964$: 0,476048 cm ³ /g
BJH Adsorption cumulative volume of pores between 17,000 Å and 3 000,000 Å diameter: 0,490046 cm ³ /g
BJH Desorption cumulative volume of pores between 17,000 Å and 3 000,000 Å diameter: 0,492384 cm ³ /g
Pore Size
Adsorption average pore diameter (4V/A by BET): 73,3974 Å
BJH Adsorption average pore diameter (4V/A): 67,963 Å
BJH Desorption average pore diameter (4V/A): 59,279 Å

Figura 7-1- Valores determinados pela análise de porosidade do SBA-15-HPW2 não calcinado.

Summary Report
Surface Area
Single point surface area at $p/p^\circ = 0,300000000$: 928,2171 m ² /g
BET Surface Area: 991,0027 m ² /g
BJH Adsorption cumulative surface area of pores between 17,000 Å and 3 000,000 Å diameter: 646,829 m ² /g
BJH Desorption cumulative surface area of pores between 17,000 Å and 3 000,000 Å diameter: 701,7563 m ² /g
Pore Volume
Single point adsorption total pore volume of pores less than 3 874,904 Å diameter at $p/p^\circ = 0,995043044$: 1,117328 cm ³ /g
BJH Adsorption cumulative volume of pores between 17,000 Å and 3 000,000 Å diameter: 0,951252 cm ³ /g
BJH Desorption cumulative volume of pores between 17,000 Å and 3 000,000 Å diameter: 0,971802 cm ³ /g
Pore Size
Adsorption average pore diameter (4V/A by BET): 45,0989 Å
BJH Adsorption average pore diameter (4V/A): 58,826 Å
BJH Desorption average pore diameter (4V/A): 55,393 Å

Figura 7-2-Valores determinados pela análise de porosidade do SBA-15-HPW2 calcinado.

7.2 Anexo 2

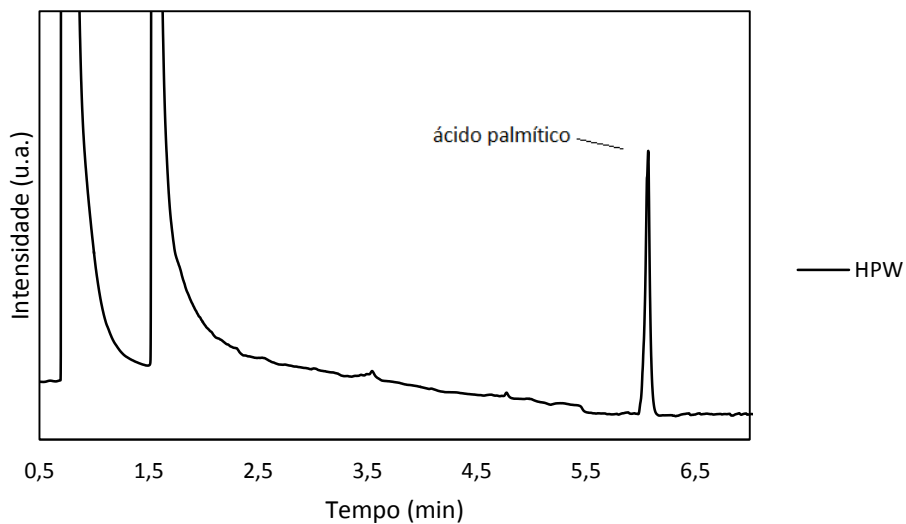


Figura 7-3-Cromatografia gasosa realizada à amostra retirada da esterificação de ácido palmítico e metanol na presença de HPW.

7.3 Anexo 3

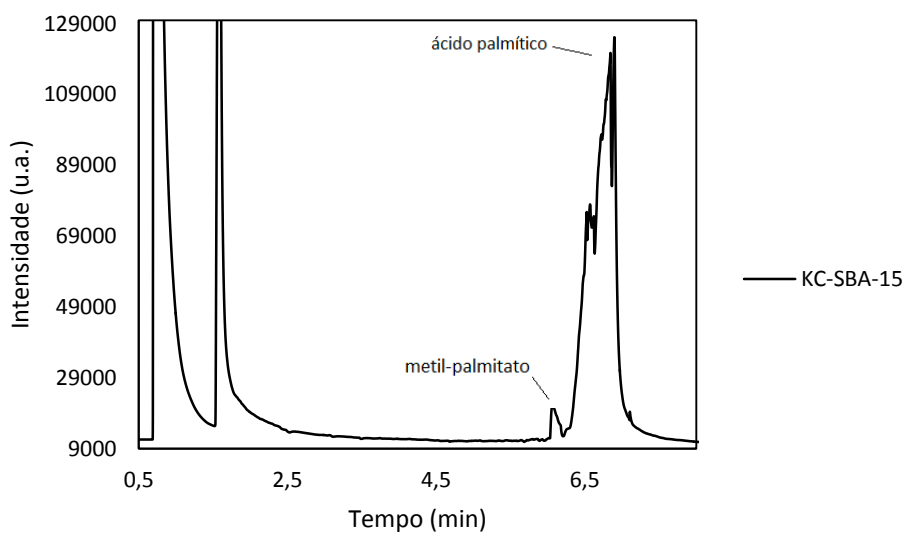


Figura 7-4- Cromatografia gasosa realizada à amostra retirada da esterificação de ácido palmítico e metanol na presença da membrana KC-SBA-15.

7.4 Anexo 4

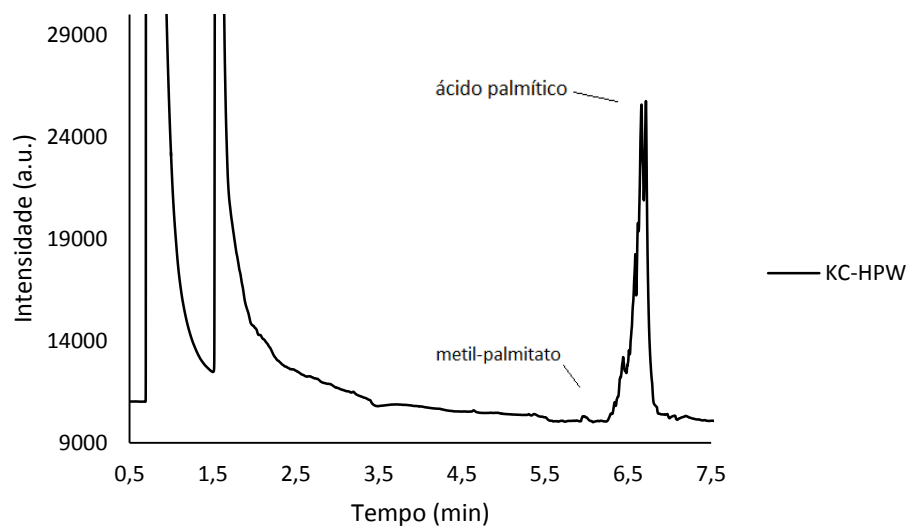


Figura 7-5- Cromatografia gasosa realizada à amostra retirada da esterificação de ácido palmítico e metanol na presença da membrana KC-HPW.